

Evaluasi Ketidakpastian dalam Penentuan Kadar Kalsium Secara Titrasi Kelatometri pada Sampel Susu Segar

Evaluation of Uncertainty in Determination of Calcium Content Using Chelatometric Titration in Fresh Milk

Moh. Taufik^{1a}, Seveline¹, Emilia Ratih Saputri¹

¹Program Studi Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Bioindustri, Universitas Trilogi, Jl. TMP. Kalibata No. 1, Jakarta Selatan 12760

^aKorespondensi: Moh. Taufik, E-mail: filik_fik36@yahoo.co.id

(Diterima oleh Dewan Redaksi : 10 – 03 - 2018)

(Dipublikasikan oleh Dewan Redaksi : 14 – 04 - 2018)

ABSTRACT

Calcium is one of the important minerals found in fresh milk. Calcium content can be analyzed using chelatometric titration. The study aimed to determine the value of uncertainty in the analysis of calcium content by chelatometric titration in fresh milk sample. The result of identification showed that there were nine sources of uncertainty, i.e. burette used for sample titration, mohr pipette, recovery, repeatability, analytical scales, burette used for standardization, purity of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, molar mass of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and atomic mass of calcium. The major source of uncertainty was recovery. The calculation results showed that expanded uncertainty was relatively low i.e. 6.18 mg/100 mL.

Keywords: uncertainty, calcium content, chelatometric titration, fresh milk

ABSTRAK

Kalsium merupakan salah satu mineral penting yang terdapat pada susu segar. Kadar kalsium pada susu segar dapat dianalisa dengan menggunakan metode titrasi kelatometri. Tujuan penelitian ini adalah menentukan nilai ketidakpastian dalam analisis kadar kalsium pada susu segar secara titrasi kelatometri. Hasil identifikasi menunjukkan terdapat sembilan sumber ketidakpastian, yaitu buret yang digunakan untuk titrasi sampel, pipet mohr, recovery, riptabilitas, timbangan, buret yang digunakan untuk titrasi larutan standar, kemurnian dari $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, massa molekul relatif $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan massa atom relatif kalsium. Sumber ketidakpastian yang berkontribusi paling signifikan adalah recovery. Hasil perhitungan menunjukkan nilai ketidakpastian diperluas relatif kecil, yaitu 6,18 mg/100 mL, atau 4,25% dari kadar kalsium yang teranalisa.

Kata kunci: ketidakpastian, kadar kalsium, titrasi kelatometri, susu segar

PENDAHULUAN

Susu merupakan salah satu bahan yang sering dikonsumsi dan kaya berbagai zat nutrisi. Salah satu jenis zat nutrisi yang terdapat pada susu segar adalah kalsium. Menurut Vahcic *et al.* (2010), kalsium merupakan mineral utama pada susu segar. Kadar kalsium pada susu segar dan turunannya sering dianalisa untuk kepentingan klaim produk, formulasi proses dan pengembangan produk baru. Menurut Basak (2013), keakuratan penentuan kadar kalsium sangat penting sekali sebagai kontrol terhadap produk yang diinginkan.

Penentuan kadar kalsium pada suatu sampel dapat menggunakan beberapa metode. Dua diantaranya adalah *atomic absorption spectrometry* (AAS) dan titrimetri. Menurut Petrovich *et al.* (2007), dua metode tersebut banyak diaplikasikan untuk menentukan kadar kalsium karena relatif sederhana dengan tingkat ketepatan yang tinggi. Salah satu metode titrimetri yang dapat digunakan untuk menganalisa kadar kalsium adalah kelatometri. Menurut Khopkar (2002), kelatometri merupakan salah satu jenis titrasi yang didasarkan pada terbentuknya suatu kompleks.

Data hasil analisis kadar kalsium pada susu segar secara kelatometri harus dicantumkan nilai ketidakpastiannya. Ketidakpastian analisis merupakan parameter yang menjelaskan kisaran nilai yang mungkin dari hasil analisis tersebut (Karla 2011). Menurut Love (2003), data yang diperoleh dari hasil analisis kuantitatif belum lengkap jika tidak mencantumkan nilai ketidakpastian. Tujuan penelitian ini adalah menentukan nilai ketidakpastian dalam analisis kadar kalsium pada susu segar secara kelatometri.

MATERI DAN METODE

Bahan dan Alat

Sampel pada penelitian ini adalah susu segar yang diperoleh dari salah satu peternak sapi di Jakarta. Bahan kimia pada penelitian ini adalah $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, indikator mureksid, indikator eriochrome black T dan NaOH. Bahan-bahan tersebut didapat dari Merck. Bahan lain yang juga digunakan pada penelitian ini adalah aquabidest yang didapat dari Polylab Sinar Klaten.

Peralatan pada penelitian ini adalah neraca analitik, buret, erlenmeyer, pipet mohr, labu takar dan indikator universal.

Deskripsi Metode

Pembakuan Na_2EDTA . Larutan Na_2EDTA yang digunakan dalam titrasi sampel harus dibakukan terlebih dahulu untuk mengetahui konsentrasi sebenarnya. Sejumlah 220 mg $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam aquabidest dan ditambahkan dengan 5 mL larutan dapar amonium klorida pH 10 untuk menstabilkan pH larutan. Sejumlah 50 mg Eriochrome Black T 1% ditambahkan sebagai indikator, kemudian larutan tersebut dititrasi dengan larutan Na_2EDTA 0,05 M hingga warnanya berubah menjadi biru muda. Rumus penentuan molaritas dari larutan Na_2EDTA dapat dilihat pada rumus 1.

$$M = \frac{M_a}{M_r} \times \frac{1}{V_{bp}} \quad (1)$$

Keterangan:

M = Molaritas larutan Na_2EDTA (M)

M_a = Massa $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mg)

M_r = Massa molekul relatif $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

V_{bp} = Volume larutan Na_2EDTA (mL)

Titration Sampel Susu Segar. Dipipet 4 mL susu segar, kemudian diencerkan dengan 100 mL aquabidest. pH larutan dinaikkan hingga mencapai pH 12-13 dengan penambahan larutan NaOH. Sebanyak 50 mg mureksid 0,2% ditambahkan sebagai indikator, kemudian dilanjutkan dengan titrasi menggunakan larutan Na_2EDTA hingga warna larutan berubah menjadi ungu. Rumus penentuan kadar kalsium pada susu segar dapat dilihat pada rumus 2.

$$\text{Kalsium (mg/100 mL)} = \frac{M \times V_{bs} \times Ar \times 100}{V_s} \quad (2)$$

KeteranganM = Molaritas larutan Na₂EDTA (M)V_{bs} = Volume larutan Na₂EDTA (mL)

Ar = Massa atom relatif dari kalsium

V_s = Volume susu segar (mL)**Penentuan Ketidakpastian Analisis**

Penentuan ketidakpastian dari analisis kadar kalsium pada susu segar secara kelatometri mengacu pada Ellison dan Williams (2012). Tahapannya adalah identifikasi sumber ketidakpastian, penentuan ketidakpastian standar dan ketidakpastian relatif, dan terakhir adalah penentuan ketidakpastian gabungan dan ketidakpastian diperluas. Rumus ketidakpastian standar (U_{std}) dapat dilihat pada Tabel 1.

Nilai ketidakpastian relatif (U_{rlt}) diperoleh dengan cara membagi nilai ketidakpastian standar dari masing-masing sumber ketidakpastian dengan nilai dari sumber ketidakpastian tersebut. Ketidakpastian relatif digunakan untuk menentukan ketidakpastian gabungan dan ketidakpastian diperluas. Rumus penentuan ketidakpastian gabungan (U_{cmb}) dan ketidakpastian diperluas (U_{exp}) berturut-turut dapat dilihat pada rumus 3 dan 4.

$$U_{cmb} = \text{kadar kalsium} \times \sqrt{\begin{aligned} &(U_{rlt}(\text{Re}))^2 + (U_{rlt}(\text{Ri}))^2 + (U_{rlt}(\text{Vs}))^2 + \\ &(U_{rlt}(\text{Vbs}))^2 + (U_{rlt}(\text{Vbp}))^2 + (U_{rlt}(\text{Ma}))^2 + \\ &(U_{rlt}(\text{P}))^2 + (U_{rlt}(\text{Ar}))^2 + (U_{rlt}(\text{Mr}))^2 \end{aligned}} \quad (3)$$

Keterangan U_{cmb} = Ketidakpastian gabungan (mg/100 mL) $U_{rlt}(\text{Re})$ = Ketidakpastian relatif dari *recovery* $U_{rlt}(\text{Ri})$ = Ketidakpastian relatif dari ripitabilitas $U_{rlt}(\text{Vs})$ = Ketidakpastian relatif dari pipet mohr $U_{rlt}(\text{Vbs})$ = Ketidakpastian relatif dari buret yang

digunakan untuk titrasi sampel

 $U_{rlt}(\text{Vbp})$ = Ketidakpastian relatif dari buret yang digunakan untuk pembakuan $U_{rlt}(\text{Ma})$ = Ketidakpastian relatif dari timbangan analitik $U_{rlt}(\text{P})$ = Ketidakpastian relatif dari kemurnian ZnSO₄·7H₂O $U_{rlt}(\text{Ar})$ = Ketidakpastian relatif dari massa atom relatif kalsium $U_{rlt}(\text{Mr})$ = Ketidakpastian relatif dari massa molekul relatif ZnSO₄·7H₂O

$$U_{exp} = U_{cmb} \times k \quad (4)$$

Keterangan U_{exp} = Ketidakpastian diperluas (mg/100 mL) U_{cmb} = Ketidakpastian gabungan (mg/100 mL)K = *Coverage factor***HASIL DAN PEMBAHASAN****Sumber-Sumber Ketidakpastian**

Menurut Ellison dan Williams (2012), identifikasi sumber ketidakpastian dapat dilakukan dengan mengacu pada rumus yang digunakan dalam perhitungan konsentrasi analat. Sumber ketidakpastian lain dapat juga berasal dari data hasil validasi, seperti *recovery* dan ripitabilitas. Sumber ketidakpastian dalam analisis kadar kalsium pada susu segar secara kelatometri yang teridentifikasi pada penelitian ini adalah buret yang digunakan untuk titrasi sampel (Vbs, #1), pipet mohr (Vs, #2), *recovery* (Re, #3), ripitabilitas (Ri, #4), kemurnian dari ZnSO₄·7H₂O (P, #5), timbangan (Ma, #6), buret yang digunakan untuk titrasi larutan standar (Vbp, #7), massa molekul relatif ZnSO₄·7H₂O (Mr, #8) dan massa atom relatif kalsium (Ar, #9). Sumber-sumber ketidakpastian tersebut secara sistematis disajikan pada Gambar 1.

Data ketidakpastian dapat dikelompokkan menjadi dua jenis, yaitu tipe A dan tipe B (BIPM *et al.* 2008). Tipe A merupakan tipe data yang berasal dari pengukuran internal, sedangkan tipe B adalah tipe data yang berasal dari pengukuran eksternal, baik itu spesifikasi pabrik atau hasil kalibrasi. Menurut Rianto (2014), tipe B merupakan ketidakpastian yang berasal dari informasi atau data yang dapat dipercaya, seperti sertifikat kalibrasi. Pengelompokan data yang digunakan pada penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Tipe data yang digunakan dalam penentuan ketidakpastian dari analisis kadar kalsium pada sampel susu segar secara kelatometri

No.	Tipe A	Tipe B
1	Re	Ma
2	Ri	Vbs
3		Vbp
4		Vs
5		P
6		Ar
7		Mr

Ketidakpastian Standar dan Ketidakpastian Relatif

Masing-masing sumber ketidakpastian mempunyai nilai ketidakpastian. Data ketidakpastian dari masing-masing sumber ketidakpastian perlu dikonversi menjadi ketidakpastian standar agar dapat digunakan dalam perhitungan ketidakpastian akhir (Rianto 2014).

Nilai ketidakpastian standar dan ketidakpastian relatif dari masing-masing sumber ketidakpastian dapat dilihat pada Tabel 3. Ketidakpastian relatif terbesar berasal dari *recovery* (Re), yang menyumbangkan 30% dari total semua

ketidakpastian. Besarnya nilai ketidakpastian relatif dari *recovery* kemungkinan karena standar deviasi dari nilai *recovery* yang diperoleh dari hasil validasi relatif besar, sehingga menghasilkan nilai ketidakpastian standar dan ketidakpastian relatif yang juga besar.

Tabel 3. Nilai ketidakpastian standar dalam penentuan kadar kalsium secara kelatometri pada susu segar

No.	Sumber	Ketidakpastian	
		Standar (<i>U std</i>)	Relatif (<i>U rlt</i>)
1	Vbs	0,0325537	0,0109608
2	Vs	0,0200639	0,0050160
3	Re	1,3601859	0,0136986
4	Ri	0,8166667	0,0040092
5	P	1,0103629	0,0099788
6	Ma	0,0000707	0,0003214
7	Vbp	0,0311977	0,0019745
8	Mr	0,0122181	0,0000425
9	Ar	0,0023094	0,0000576

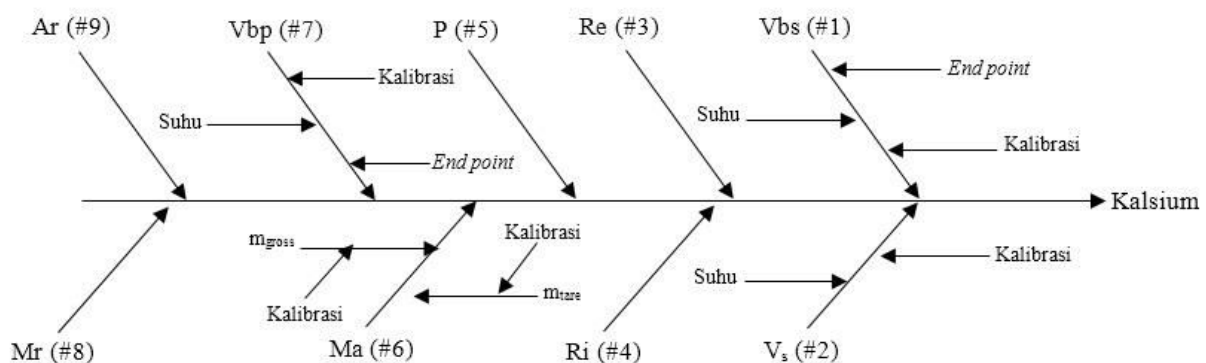
Ketidakpastian Gabungan dan Ketidakpastian Diperluas

Menurut Rianto (2014), tahap terakhir dalam penentuan ketidakpastian adalah menentukan ketidakpastian diperluas. Ketidakpastian diperluas menunjukkan interval yang diharapkan mencakup nilai distribusi dari hasil pengukuran (Ellison dan Williams 2012). Ketidakpastian diperluas diperoleh dengan cara mengalikan ketidakpastian gabungan dengan faktor pencakupan (*k*) pada tingkat kepercayaan tertentu. Tingkat kepercayaan yang digunakan pada penelitian ini adalah 95%, sehingga nilai *k* adalah 2. Nilai ketidakpastian gabungan dan ketidakpastian diperluas dari penelitian ini dan penelitian Basak dan Kundu (2012) pada tingkat kepercayaan 95% dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 1. Rumus penentuan ketidakpastian standar (u_{std}) dalam analisis kadar kalsium pada sampel susu segar secara kelatometri

No.	Ketidakpastian	Deskripsi	Ketidakpastian standar (U_{std})
1	Vbs	Buret yang digunakan untuk mentitrasi susu segar (mL)	$U_{std}(Vbs) = \sqrt{U(T)^2 + U(EP)^2 + U(K)^2}$
2	Vs	Pipet mohr yang digunakan untuk mengambil susu segar (mL)	$U_{std}(Vs) = \sqrt{U(T)^2 + U(K)^2}$
3	Re	Nilai <i>recovery</i> dari metode analisis (%)	$U_{std}(Re) = \frac{SD_{Re}}{\sqrt{n}}$
4	Ri	Tingkat ripitabilitas dari metode analisis (mg/100 mL)	$U_{std}(Ri) = \frac{SD_{Ri}}{\sqrt{n}}$
5	P	Kemurnian dari $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	$U_{std}(P) = \frac{SD_P}{\sqrt{3}}$
6	Ma	Necara analitik yang digunakan untuk menimbang $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (g)	$U_{std}(Ma) = \sqrt{U(Ma_{gross})^2 + U(Ma_{tare})^2}$
7	Vbp	Buret yang digunakan untuk pembakuan larutan $Na_2EDTA \cdot 2H_2O$ (mL)	$U_{std}(Vbp) = \sqrt{U(T)^2 + U(EP)^2 + U(K)^2}$
8	Mr	Massa molekul relatif $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	$U_{std}(Mr) = \sqrt{U(Zn)^2 + U(S)^2 + (11 U(O))^2 + (14 U(H))^2}$
9	Ar	Massa atom relatif kalsium (Ca)	$U_{std}(Ar) = U(Ca)$

Keterangan: T = Suhu, EP = End point, K = Kalibrasi, SD_{Re} = Standar deviasi dari nilai *recovery*, SD_{Ri} = Standar deviasi dari nilai ripitabilitas, SD_P = Standar deviasi dari kemurnian, n = Jumlah ulangan



Gambar 1. Diagram tulang ikan sumber ketidakpastian dalam penentuan kadar kalsium pada susu segar secara kelatometri

Tabel 4. Perbandingan ketidakpastian gabungan dan ketidakpastian diperluas dari penelitian ini dan penelitian lain, yaitu basak dan kundu (2012)

Parameter	Hasil penelitian ini (mg/100 mL)	Basak dan Kundu (2012) (%)
Jenis sampel	Susu segar	Bahan kaca
Jenis mineral yang dianalisa	Kalsium	Timbal
Ketidakpastian gabungan (U_{comb})	3,09	0,23
Ketidakpastian diperluas (U_{exp})	6,18	0,46

Nilai ketidakpastian diperluas yang diperoleh adalah 6,18 mg/100 mL, atau 4,25% dari kadar kalsium yang teranalisa. Hasil penelitian ini lebih besar dari ketidakpastian diperluas yang diperoleh oleh Basak dan Kundu (2012) yaitu 0,46%, atau 2,64% dari kadar timbal yang teranalisa. Nilai ketidakpastian diperluas yang rendah dari penelitian Basak dan Kundu (2012) kemungkinan disebabkan tidak dimasukkan *recovery* sebagai salah satu sumber ketidakpastian dalam penelitian mereka.

KESIMPULAN

Hasil identifikasi menunjukkan bahwa terdapat tujuh sumber ketidakpastian dalam analisis kadar kalsium pada susu segar secara kelatometri, yaitu buret yang digunakan untuk titrasi sampel, pipet mohr, *recovery*, ripitabilitas, timbangan, buret yang digunakan untuk titrasi larutan standar, kemurnian dari $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, massa molekul relatif $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan massa atom relatif kalsium. Sumber ketidakpastian yang berkontribusi paling signifikan adalah *recovery*. Hasil perhitungan menunjukkan nilai ketidakpastian diperluas yang relatif kecil yaitu 6,18 mg/100 mL, atau 4,25% dari kadar kalsium yang teranalisa.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih kepada Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi yang telah memberikan dukungan dana melalui hibah Penelitian dosen Pemula (PDP) tahun anggaran 2017.

DAFTAR PUSTAKA

Basak S dan Kundu D. 2012. Evaluation of measurement uncertainty in

determination of lead in glass materials by a standard complexometric method. MAPAN-Journal of Metrology Society of India 27(3): 175-182.

Basak S dan Kundu D. 2013. Evaluation of measurement uncertainty components associated with the results of complexometric determination of calcium in ceramic raw materials using EDTA, Accreditation and Quality Assurance 18(3): 235-241.

BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML. 2008. Evaluation of measurement data—Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). Technical report, International Organization for Standardization (ISO), Geneva

Ellison SLR dan Williams A. 2012. EURACHEM/CITAC Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement Third Edition.

Khopkar SM. 2002. Konsep Dasar Kimia Analitik. Jakarta (ID): UI Press.

Love JL. 2002. Chemical metrology, chemistry and the uncertainty of chemical measurement. Accred. Qual. Assur 7: 95-100

Petrovich MB, Filho VRA dan Neto JAG. 2007. Direct determination of Calcium in milk by atomic absorption spectrometry using flow-injection analysis, Eclética Química 32(3): 25-30.

Vahčić N, Hruškar M, Marković K, Banović M dan Barić IC. 2010. Essential minerals in milk and their daily intake through milk consumption. Mljekarstvo/Dairy, 60(2): 77-85.